



بررسی تاثیر زمان نوردهی بر روی طیف جذبی توری‌های خودسامانده‌ی تشکیل شده در لایه‌های نازک AgCl آلائیده به نانوذرات نقره

سمیه کاشانی^۱، ارشمید نهال^۲ و یاسر عبدی^۳

^۱ آزمایشگاه پژوهشی نانوفیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه تهران

^۲ آزمایشگاه پژوهشی مواد فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه تهران

^۳ آزمایشگاه پژوهشی اندازه‌گیری اپتیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه تهران

چکیده - در این مقاله تهیه ساختارهای دوره‌ای خودزا در لایه‌های نازک AgCl آلائیده به نانوذرات نقره و اندازه‌گیری طیف جذبی آنها ارائه شده است. همچنین طیف جذبی نمونه‌ها را بر مبنای «نظریه می» شبیه‌سازی کردیم. ساختارهای دوره‌ای خودزا در اثر برهمکنش باریکه‌ی لیزر و مدموجبری منتشر شده در لایه نازک AgCl تشکیل می‌شوند. نشان دادیم که ساختارهای دوره‌ای خودزا نسبت به قطبش نور فرودی حساس می‌باشند زیرا جذب‌های متفاوتی در دو راستای عمود برهم خواهند داشت. عدم تطابق کامل نتایج تجربی با نتایج شبیه‌سازی در قالب شکل، اندازه و محیط دی‌الکتریک پیرامون نانوذرات بررسی شد. کلید واژه - تشدید پلاسمون سطحی، ساختارهای دوره‌ای خودزا، طیف جذب، نانوذرات نقره.

Investigative the influence of exposure time on the absorption spectra of spontaneous periodic structures in silver-nanoparticles-doped AgCl thin films

S. Kashani^{1,2}, A. Nahal^{2,3}, and Y. Abdi¹

¹ Nanophysics Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran

² Photonic Material Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran

³ Optical Metrology Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran

Abstract- In this report formation of spontaneous periodic structures (SPS) in silver-nanoparticles-doped AgCl thin films and measurement of their absorption spectra is represented. We also simulate the absorption spectra of produced SPS based on Mie theory. Interference of the excited mode in AgCl thin film and the incident light beam results in the formation of spontaneous periodic structures. We have shown that SPS are sensitive to the polarization of incident light because of different absorption in different vertical directions. Inconformity of experimental data with simulation were discussed in terms of NPs shape, size and dielectric surrounding medium.

Keywords: Surface Plasmon Resonance, Spontaneous Periodic Structures, Absorption Spectrum, Silver Nanoparticles.

۱- مقدمه

ساختارهای دوره‌ای خودزا (Spontaneous Periodic Structures) توری‌هایی متشکل از نانوذرات نقره هستند که در اثر برهم‌کنش باریکه‌ی لیزر در یک لایه نازک حساس به نور مانند AgCl تشکیل می‌شوند. این ساختارها اولین بار توسط میلوااسلاوسکی و آگه‌یف در سال ۱۹۹۵ بررسی شدند [1]. طی سال‌های گذشته تحقیقات گسترده‌تری بر روی اثر قطبش نور فرودی بر شکل‌گیری این ساختارها صورت گرفته‌است [2-4]. مجموعه زیرلایه شیشه‌ای، لایه نازک AgCl و هوای پیرامون لایه نازک تشکیل یک موجبر صفحه‌ای نامتقارن می‌دهند. با ایجاد شرایط موجبری هنگام تابش یک باریکه لیزر، معمولاً لیزر He-Ne، بخشی از نور پراکنده شده از نانوذرات نقره باعث تحریک مد TE در لایه نازک AgCl شده و در موجبر منتشر می‌شوند. از تداخل مد منتشر شده در موجبر و باریکه فرودی در محل فرود نور، فریزهای تداخلی تشکیل می‌شوند. نانوذرات نقره برای کمینه شدن انرژی‌شان به فریزهای تاریک نقش تداخلی رفته و تشکیل توری می‌دهند [1]. این توری‌ها خود به عنوان یک ورودی برای لایه موجبر عمل کرده و در نتیجه شدت مد تحریک شده در لایه نازک بیشتر شده و کیفیت توری بالا می‌رود. به علت وجود این فرآیند پس‌خور مثبت (Positive Feedback)، این توری‌ها را توری‌های خودزا می‌نامند [1].

از طرفی، هنگامی که نور به یک نانوذر فلزی (عموماً فلز نجیب) بتابد، پلاسمون سطحی در مرز بین نانوذر و محیط دی‌الکتریک تحریک می‌شود. تحریک پلاسمون سطحی در نانوذرات فلزی، در قالب نظریه می (Mie Theory) که حل دقیق الکترودینامیکی پراکندگی یک موج الکترومغناطیس از یک کره با اندازه و جنس دلخواه است، بررسی می‌شود [6-7]. در نظریه می سطح مقطع خاموشی (Extinction Cross Section) برای ذره‌ای به شعاع R به صورت زیر داده می‌شود [7]:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L) \quad (1)$$

در رابطه (۱) کمیت k بردار موج تخت فرودی، L مرتبه

چندقطبی کروی تحریک شده در نانوذر و ضرایب a_L و b_L بر حسب توابع بسل-ریکاتی استوانه‌ای به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (2)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (3)$$

که در آن $m = \frac{n}{n_m}$ نسبت ضریب شکست ذره به ضریب شکست محیط و $x = kR$ است. روشن است که شرط تشدید پلاسمون سطحی در قطب‌های a_L و b_L رخ می‌دهد. فرکانس تشدید پلاسمون سطحی با تغییر در اندازه و شکل نانوذر، محیط دی‌الکتریک پیرامون آن و بستر نانوذر تغییر خواهد کرد [8,9]. هم‌چنین هنگامی که نانوذرات فلزی در یک آرایه منظم قرار گرفته باشند، برهم‌کنش چندقطبی‌های مربوط به هر ذره با ذرات دیگر باعث می‌شود که دامنه و فرکانس تشدید پلاسمون سطحی این آرایه برای قطبش‌های مختلف نور متفاوت باشد که این پدیده دوفامی نامیده می‌شود [1].

در این مقاله ابتدا گزارش ساخت توری‌های خودزا در لایه‌های نازک AgCl آلاینده به نانوذرات نقره و اندازه‌گیری طیف جذبی آن‌ها ارائه می‌شود و سپس نتایج شبیه‌سازی‌های انجام شده برای پیش‌بینی طیف جذبی این ساختارها بر مبنای نظریه ی می ارائه خواهد شد.

۲- آزمایش

۲-۱- ساخت توری‌های خودزا

برای ساخت لایه‌های نازک AgCl-Ag از شیشه لام میکروسکوپ به عنوان زیرلایه استفاده کردیم. پس از شستشو زیرلایه‌ها، در دو مرحله مستقل لایه کلرید نقره و نقره بر روی آن‌ها به روش تبخیر در خلاء لایه‌نشانی شد. ضخامت لایه AgCl برابر $h=50\text{nm}$ است، در نتیجه تنها مد TE_0 در موجبر کلریدنقره منتشر خواهد شد. ضخامت لایه نقره 10nm در نظر گرفتیم، بنابراین نانوذرات نقره یک لایه پیوسته را تشکیل نمی‌دهند و به صورت جزیره‌ای روی سطح قرار می‌گیرند.

نوردهی ۵ تا ۸۰ دقیقه نشان داده شده اند. همانطور که مشاهده می شود با افزایش زمان نوردهی کیفیت توری های افزایش یافته است.

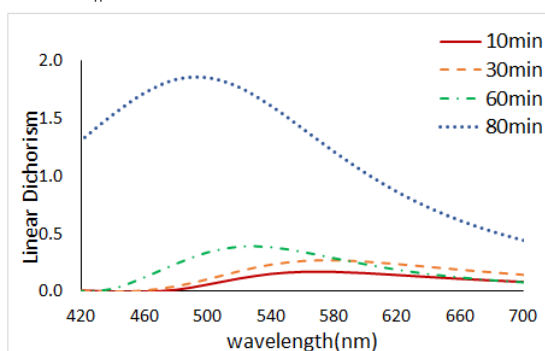
۲-۲- اندازه گیری طیف جذبی نمونه ها

در صورتی که ضریب عبور نمونه در هر طول موج T باشد، آنگاه چگالی اپتیکی به صورت زیر تعریف می شود [7]:

$$D = -\log(T) \quad (4)$$

اگر $D_{||}$ چگالی اپتیکی برای قطبش موازی با راستای توری و $D_{\perp}$ چگالی اپتیکی برای قطبش عمود بر راستای توری باشد، آنگاه دوفامی خطی را به صورت زیر تعریف می کنیم:

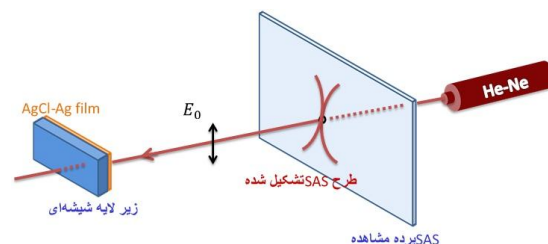
$$\Delta D = D_{||} - D_{\perp} \quad (5)$$



شکل ۳: دوفامی خطی برای توری هایی با زمان نوردهی ۸۰-۱۰ دقیقه.

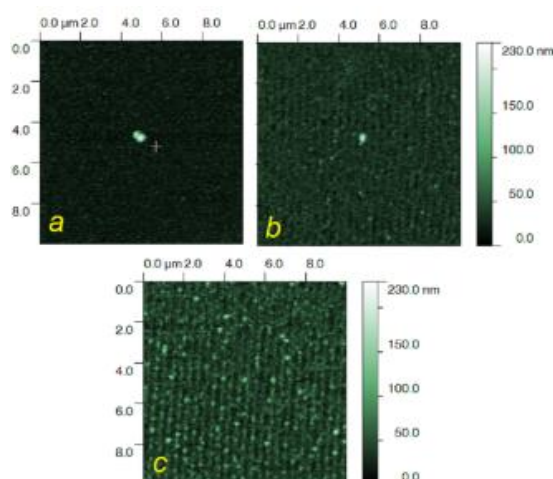
با افزایش زمان نوردهی به هنگام ساخت توری ها، دوفامی نمونه های ما به علت فرآیند پس خور مثبت افزایش یافته است. دوفامی اندازه گیری شده برای توری هایی با زمان نوردهی ۱۰ تا ۸۰ دقیقه نشان می دهند که بیشترین دوفامی خطی برای توری با زمان نوردهی ۸۰ دقیقه رخ داده است (شکل ۳). در نتیجه توری هایی با زمان نوردهی ۸۰ دقیقه بیشترین نظم را داشتند. طیف جذبی این توری برای قطبش های مختلف نور فرودی در شکل ۴ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۴ طول موج تشدید برای نور غیرقطبیده ۴۹۰ nm، برای نور با قطبش موازی ۵۰۰ nm و برای نور با قطبش عمود بر راستای توری ۴۷۵ nm است. یعنی برای قطبش های موازی انتقال به سرخ و برای قطبش های عمودی انتقال به آبی رخ داده است.



شکل ۱: چیدمان مربوط به ساخت توری های خودزا

به منظور ایجاد توری های خودزا در لایه نازک، نمونه ها در معرض تابش باریکه لیزر هلیوم-نئون با طول موج $\lambda_0 = 632/8 \text{ nm}$ ، توان ۵ mW و قطبش در راستای عمودی (y) قرار می گیرند (شکل ۱). حد فاصله میان لیزر و نمونه یک پرده با روزنه ۲ mm برای عبور باریکه قرار دادیم. با شروع نوردهی، توری ها شروع به رشد کردند. در این حالت پراکندگی مدهای تابشی در توری منجر به ظاهر شدن نقش پراکندگی در زاویه کوچک (Small Angle Scattering-SAS) [6] بر روی پرده شد. همزمان با افزایش زمان نوردهی به علت وجود فرآیند پس خور مثبت، کیفیت توری ها بهتر و طرح SAS نیز واضح تر شد. بنابراین نقش SAS به عنوان معیاری از کیفیت توری ها در حین فرآیند نوردهی است. با بهبود کیفیت توری ها پیرو د آنها نیز به مقدار حدی $d = \lambda_0 / n_s = 416 \text{ nm}$ می رسد، که در آن $n_s = 1/52$ ضریب شکست زیرلایه شیشه ای است.



شکل ۲: تصاویر AFM مربوط به توری های با زمان نوردهی متفاوت. (a) ۵ دقیقه (b) ۵۰ دقیقه و (c) ۸۰ دقیقه.

در شکل ۲ تصاویر AFM مربوط به توری هایی با زمان

برابر با مقدار ثابت 400 nm و d_x فاصله دو نانوذره مجاور در هریک از خطوط توری است. برای مقادیر مختلف d_x (۱۰ تا ۵۰ نانومتر) سطح مقطع خاموشی برای دو قطبش موازی و عمود بر راستای توری بررسی کردیم. از این میان حالت $d_x = 30\text{ nm}$ بیشترین همخوانی را با داده‌های تجربی داشت (شکل ۵). در این حالت طول موج تشدید برای قطبش موازی 450 nm و برای قطبش عمود 420 nm است.

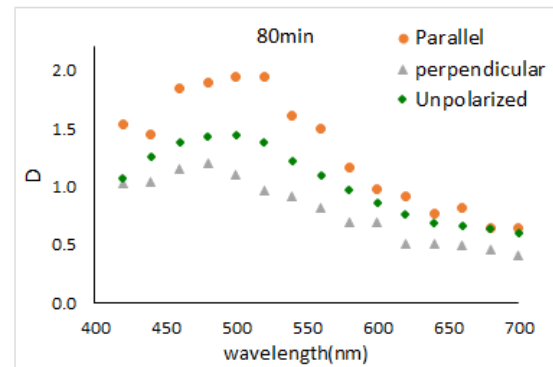
۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله تهیه ساختارهای دوره ای خودزا در لایه های نازک AgCl آلاینده به نانوذرات نقره با کمک باریکه لیزر هلیوم-نئون ارائه شد. با اندازه‌گیری طیف جذبی نمونه‌ها و همچنین شبیه‌سازی آن بر مبنای «نظریه می» نشان دادیم که این ساختارها نسبت به قطبش نور فرودی حساس هستند، زیرا جذب‌های متفاوتی در دو راستای عمود بر هم دارند.

دلایل عدم تطابق کامل نتایج تجربی با شبیه‌سازی، را می‌توان بزرگ بودن شعاع بعضی از ذرات در نمونه‌ها، اتصال نانوذرات نقره در حین نوردهی و تشکیل نانوذرات بیضوی و نفوذ برخی نانوذرات نقره به درون لایه نازک AgCl دانست. در تمامی این موارد طول موج تشدید انتقال به سرخ پیدا کرده و به مقدار اندازه‌گیری شده نزدیک می‌شود [8,9].

۵- مراجع

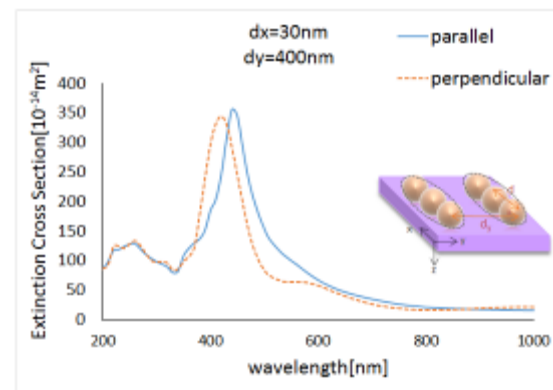
- [1] L. A. Ageev, V. K. Miloslavsky, *Photoinduced effects in lightsensitive films*, Optical Engineering, 34, No. 4, (1995) 960- 972.
- [2] V. K. Miloslavsky, A. Nahal and L. A. Ageev, *Peculiarities of spontaneous gratings formation in photosensitive films under linearly and circularly polarization radiation*, Optics Communications, 147/4 -6, (1998) 436 - 442.
- [3] L. A. Ageev, V. K. Miloslavsky, and A. Nahal, *Holographic recording of visible-light spectra in thin AgCl-Ag waveguide films*, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 1, No.2, (1999) 173 - 177.
- [4] L. A. Ageev, V. K. Miloslavsky, and A. Nahal, *Study of spontaneous gratings formation in photosensitive films by means of small-angle scattering*, Pure and Applied Optics, 7, No. 1, (1998) L1 - L5.
- [5] U. Kreiberg, and M. Vollmer, *Optical Properties of metal clusters*, Springer, (1995).
- [6] C. F. Bohren, and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, (2008).
- [7] C. Noguez, *Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and environment*, Journal of Physical Chemistry C 111.10 (2007): 3806-3819.
- [8] W. Rechberger, et al. *Optical Properties of two interacting gold nanoparticles*, Optic Communications 220.q (2003): 137-141.



شکل ۴: طیف جذبی اندازه‌گیری شده برای توری با زمان نوردهی ۸۰ دقیقه.

۳- شبیه‌سازی طیف جذبی نمونه‌ها

شبیه‌سازی‌ها برای محاسبه سطح مقطع خاموشی (Extinction Cross Section) توری‌های خودزا در برنامه Comsol Multiphysics 4.3, RF Module انجام شده است. در ابتدا مسئله تشدید پلاسمون سطحی را برای یک نانوذره نقره و تاثیر عوامل مختلفی از جمله اندازه، شکل نانوذره، محیط دی‌الکتریک و بستر نانوذره بر روی آن را مطالعه کردیم. سپس به بررسی برهم‌کنش دو نانوذره نقره و سطح مقطع خاموشی برای قطبش‌های مختلف نور فرودی نسبت به راستای قرارگیری دو ذره پرداختیم.



شکل ۵: سطح مقطع خاموشی شبیه‌سازی شده بر مبنای نظریه می برای نمونه‌ای با $d_x = 30\text{ nm}$ و $d_y = 400\text{ nm}$.

در نهایت سطح مقطع خاموشی برای یک آرایه دو بعدی شامل شش ذره بر روی بستری از کلرید نقره به ضخامت 50 nm را محاسبه نمودیم. با توجه به آنالیز تصاویر AFM نمونه‌ها با در نظر گرفتن مقیاس تصاویر متوسط شعاع ذرات 50 nm نانومتر به دست آمد بنابراین در شبیه‌سازی‌ها شعاع ذرات را 50 nm در نظر گرفتیم. d_y پرود توری و